

DERWENT-ACC-NO: 2001-642362

DERWENT-WEEK: 200174

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: High yield production of pyrromethene  
dyes, useful as e.g. visible light sensitizing dyes for  
photosensitive materials, comprises heating condensed  
bicyclo-ring-containing  
alpha,alpha-pyrromethene-boron  
complex

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI CHEM CORP [MITU]

PRIORITY-DATA: 2000JP-0050838 (February 28, 2000)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 2001240761 A	September 4, 2001	N/A
006 C09B 023/00		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP2001240761A	N/A	2000JP-0050838
February 28, 2000		

INT-CL (IPC): C07D403/06, C09B023/00, C09B057/10,  
C09K011/06,  
G03F007/029

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001240761A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The production of a condensed aromatic  
ring-containing alpha, alpha  
-pyrromethene-boron complex (II) comprises heating a  
condensed  
bicyclo-ring-containing alpha, alpha -pyrromethene-boron

complex (I).

DETAILED DESCRIPTION - A manufacturing method for a condensed aromatic ring-containing alpha , alpha -pyrromethene-boron complex of formula (II) comprises heating a condensed bicyclo-ring-containing alpha , alpha -pyrromethene-boron complex of formula (I).

R1 = H or alkyl, aryl or heterocycle all optionally substituted;

R2, R3 = halogen or alkyl, aryl or heterocycle all optionally substituted;

the pyrrole ring is optionally substituted;

ring X = condensed bicyclo-ring formed by linking substituents at two beta -positions on at least one of the pyrrole rings;

ring Y = condensed aromatic ring formed at two beta -positions on at least one of the pyrrole rings.

USE - The obtained pyrromethene dyes are useful as visible light sensitizing dyes for photosensitive materials, laser dyes, fluorescence-luminescent dyes for electroluminescence and coloring materials for polymers.

ADVANTAGE - The manufacturing method for pyrromethene dyes has a high yield.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: HIGH YIELD PRODUCE DYE USEFUL VISIBLE LIGHT DYE PHOTSENSITISER

MATERIAL COMPRISE HEAT CONDENSATION RING CONTAIN  
ALPHA ALPHA BORON  
COMPLEX

DERWENT-CLASS: A60 E24 G06 L03 P84

CPI-CODES: A08-E02; E24-A03; G06-H07; L03-D01D;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M4 \*01\*

Fragmentation Code

B605 B720 B732 B752 B809 B831 B840 C009 D011 D013  
D016 D019 E350 K0 L7 L721 M210 M211 M240 M283  
M320 M411 M511 M520 M530 M540 M720 M904 M905 N209  
N225 N243 N261 N306 N309 N313 N318 N366 N514 Q130  
Q343 Q346 Q454 Q613 R043 W001 W003 W030 W335

Specific Compounds

A5K5EK A5K5EP

Chemical Indexing M4 \*02\*

Fragmentation Code

B605 B720 B732 B752 B809 B831 B840 C009 D011 D013  
D016 D019 E350 K0 L7 L721 M210 M211 M240 M283  
M320 M411 M511 M520 M530 M540 M720 M904 M905 N209  
N225 N243 N261 N306 N309 N313 N318 N366 N514 Q130  
Q343 Q346 Q454 Q613 R043 W001 W003 W030 W335

Specific Compounds

A5OJZK A5OJZP

Chemical Indexing M4 \*03\*

Fragmentation Code

B605 B720 B732 B752 B809 B831 B840 C009 D011 D013  
D014 D016 E350 K0 L7 L721 M210 M211 M212 M240  
M283 M320 M411 M511 M520 M530 M540 M720 M904 M905  
N209 N225 N243 N261 N306 N309 N313 N318 N366 N514  
Q130 Q343 Q346 Q454 Q613 R043 W001 W003 W030 W335

Specific Compounds

A5OK1K A5OK1P

Chemical Indexing M4 \*04\*

Fragmentation Code

B605 B720 B732 B752 B809 B831 B840 C009 D011 D013  
D014 D016 E330 K0 L7 L721 M210 M211 M212 M240  
M283 M320 M411 M511 M520 M530 M540 M720 M904 M905  
N209 N225 N243 N261 N306 N309 N313 N318 N366 N514  
Q130 Q343 Q346 Q454 Q613 R043 W001 W003 W030 W335

Ring Index

77062

Specific Compounds

A5OK2K A5OK2P

Chemical Indexing M4 \*05\*

Fragmentation Code

B605 B720 B732 B752 B809 B831 B840 C009 D011 D013  
D016 D019 E350 K0 L7 L721 M210 M211 M240 M283  
M320 M411 M511 M520 M530 M540 M720 M904 M905 N209  
N225 N243 N261 N306 N309 N313 N318 N366 N514 Q130

Q343 Q346 Q454 Q613 R043 W001 W003 W030 W335  
Specific Compounds  
A5OK7K A5OK7P

Chemical Indexing M4 \*06\*

Fragmentation Code  
B605 B720 B732 B752 B809 B831 B840 C009 D011 D013  
D016 D019 E350 K0 L7 L721 M210 M211 M240 M283  
M320 M411 M511 M520 M530 M540 M720 M904 M905 N209  
N225 N243 N261 N306 N309 N313 N318 N366 N514 Q130  
Q343 Q346 Q454 Q613 R043 W001 W003 W030 W335  
Specific Compounds  
A5OK9K A5OK9P

Chemical Indexing M4 \*07\*

Fragmentation Code  
B605 B720 B732 B741 B742 B751 B752 B809 B831 B840  
C000 C009 D011 D012 D013 D014 D016 D019 E330 E350  
F010 F019 F021 F029 G001 G002 G010 G011 G012 G013  
G019 G020 G021 G022 G029 G040 G100 G111 G112 G221  
G299 K0 L7 L721 M113 M115 M116 M121 M122 M123  
M124 M125 M126 M144 M210 M211 M212 M213 M214 M215  
M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232  
M233 M240 M250 M280 M281 M282 M283 M320 M411 M511  
M520 M521 M522 M523 M530 M531 M532 M533 M540 M720  
M904 M905 N209 N225 N243 N261 N306 N309 N313 N318  
N366 N514 Q130 Q343 Q346 Q454 Q613 R043 W001 W003  
W030 W335  
Ring Index  
77062  
Markush Compounds  
200051-58901-K 200051-58901-P

Chemical Indexing M3 \*08\*

Fragmentation Code  
C017 K0 L5 L512 M210 M211 M262 M281 M320 M416  
M620 M730 M904 M905 M910  
Specific Compounds  
00361K 00361S  
Registry Numbers  
0361S 0361U

Chemical Indexing M3 \*09\*

Fragmentation Code  
B105 B720 B752 B803 B831 C009 C100 C800 C803 C804  
C805 C806 C807 M411 M730 M904 M905 M910  
Specific Compounds  
01699K 01699S

Registry Numbers  
1699S 1699U

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0361S; 0361U ; 1699S ;  
1699U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2001-190439

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2001-480389

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-240761

(P2001-240761A)

(43) 公開日 平成13年9月4日(2001.9.4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-コ-ト*(参考)
C 0 9 B 23/00		C 0 9 B 23/00	L 2 H 0 2 5
57/10		57/10	4 C 0 6 3
G 0 3 F 7/029		G 0 3 F 7/029	4 H 0 5 6
// C 0 7 D 403/06		C 0 7 D 403/06	
C 0 9 K 11/06	6 6 0	C 0 9 K 11/06	6 6 0
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-50838(P2000-50838)

(22) 出願日 平成12年2月28日(2000.2.28)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 浦野 年由

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 小野 昇

愛媛県松山市桑原6丁目7-17 合同宿舎

2-104

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

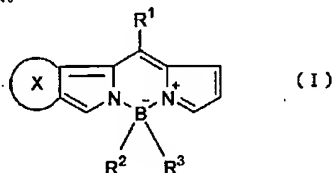
最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 ビロメテン系色素の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

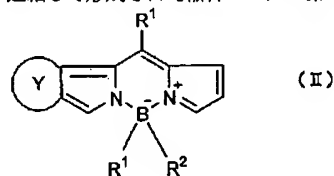
【課題】 縮合芳香族環含有  $\alpha$ 、 $\alpha$ -ビロメテン硼素錯体からなるビロメテン系色素を高収率で製造することができる製造方法を提供する。

【解決手段】 下記一般式(I) で表される、縮合ビシクロ環含有  $\alpha$ 、 $\alpha$ -ビロメテン硼素錯体を加熱することにより、下記一般式(II) で表される、縮合芳香族環含有  $\alpha$ 、 $\alpha$ -ビロメテン硼素錯体とするビロメテン系色素の製造方法。



〔式(I) 中、 $R^1$  は、水素原子、アルキル基、アリール基、又は複素環基を示し、 $R^2$  及び  $R^3$  は各々独立して、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基又は複素環基を示し、ビロール環は置換基を有していてもよく、環

Xは少なくとも一方のビロール環の2個の $\beta$ 位の置換基が互いに連結して形成された縮合ビシクロ環である。〕



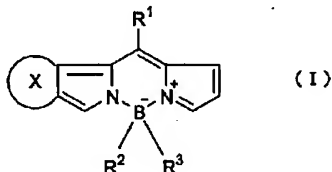
〔式(II)中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は式(I) におけると同様であり、ビロール環は置換基を有していてもよく、環Yは少なくとも一方のビロール環の2個の $\beta$ 位に形成された縮合芳香族環である。〕

1

## 【特許請求の範囲】

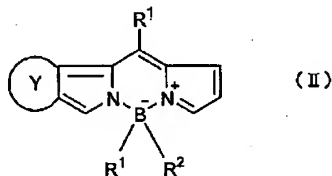
【請求項1】 下記一般式(I)で表される、縮合ビシクロ環含有 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ピロメテン硼素錯体を加熱することにより、下記一般式(II)で表される、縮合芳香族環含有 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ピロメテン硼素錯体とすることを特徴とするピロメテン系色素の製造方法。

## 【化1】



【式(I)中、R<sup>1</sup>は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、又は置換基を有していてもよい複素環基を示し、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は各々独立して、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、又は置換基を有していてもよい複素環基を示し、ピロール環は置換基を有していてもよく、環Xは少なくとも一方のピロール環の2個の $\beta$ 位の置換基が互いに連結して形成された縮合ビシクロ環である。】

## 【化2】



【式(II)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は式(I)において同じであり、ピロール環は置換基を有していてもよく、環Yは少なくとも一方のピロール環の2個の $\beta$ 位に形成された縮合芳香族環である。】

【請求項2】 前記一般式(I)における2つのピロール環に環Xが形成されており、前記一般式(II)における2つのピロール環に環Yが形成されている請求項1に記載のピロメテン系色素の製造方法。

【請求項3】 前記一般式(I)における環Xがビシクロ[2.2.2]オクテン構造を有し、前記一般式(II)における環Yがベンゼン環である請求項1又は2に記載のピロメテン系色素の製造方法。

【請求項4】 加熱温度を100～300℃とする請求項1乃至3のいずれかに記載のピロメテン系色素の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、縮合芳香族環含有 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ピロメテン硼素錯体からなるピロメテン系色素の製造方法に関し、例えば感光性材料における可視光用

2

増感色素及びレーザー用色素、並びに、エレクトロルミネセンス用蛍光発色色素、ポリマー着色剤等として有用なピロメテン系色素に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より、例えば感光性材料における可視光用増感色素及びレーザー用色素、並びに、エレクトロルミネセンス用蛍光発色色素等として、メチン基に2個のピロール環が $\alpha$ 位で結合した $\alpha$ 、 $\alpha$ -ピロメテンを硼素錯体としたピロメテン系色素が知られており、更に、そのピロール環の2個の $\beta$ 位に縮合芳香族環が形成された縮合芳香族環含有 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ピロメテン硼素錯体も、感度の向上等が期待されるピロメテン系色素として知られている。

【0003】 しかしながら、その縮合芳香族環含有 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ピロメテン硼素錯体の製造方法は、詳細には知られておらず、本発明者等は、ベンゾピロールを原料として、例えば、米国特許第4774339号明細書、及び、J.H.Boger et al, Heteroatom Chemistry, Vol.1, No. 5, 389(1990)等に記載されている方法によりピロメテン化し、硼素錯体とする方法を試みたが、ピロメテン化の反応性が極めて低く製造が困難であった。

## 【0004】

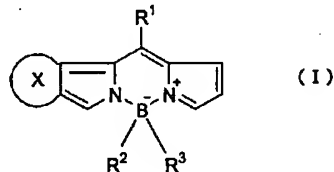
【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前述の従来技術に鑑みてなされたものであって、従って、本発明は、縮合芳香族環含有 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ピロメテン硼素錯体からなるピロメテン系色素を高収率で製造することができる製造方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、縮合ビシクロ環含有 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ピロメテン硼素錯体を経ることにより前記目的を達成できることを見出し本発明を完成したものであって、即ち、本発明は、下記一般式(I)で表される、縮合ビシクロ環含有 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ピロメテン硼素錯体を加熱することにより、下記一般式(II)で表される、縮合芳香族環含有 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ピロメテン硼素錯体とするピロメテン系色素の製造方法、を要旨とする。

## 【0006】

## 【化3】



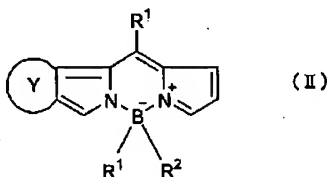
【0007】 【式(I)中、R<sup>1</sup>は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、又は置換基を有していてもよい複素環基を示し、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は各々独立して、ハロゲン原子、

3

置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、又は置換基を有していてもよい複素環基を示し、ピロール環は置換基を有していてもよく、環Xは少なくとも一方のピロール環の2個のβ位の置換基が互いに連結して形成された縮合ビシクロ環である。]

【0008】

【化4】



【0009】【式(II)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は式(I)における同じであり、ピロール環は置換基を有していてもよく、環Yは少なくとも一方のピロール環の2個のβ位に形成された縮合芳香族環である。】

【0010】

【発明の実施の形態】本発明のピロメテン系色素の製造方法は、縮合ビシクロ環含有α、α-ピロメテン硼素錯体を加熱して縮合芳香族環含有α、α-ピロメテン硼素錯体とするものであり、その縮合ビシクロ環含有α、α-ピロメテン硼素錯体は、前記一般式(I)で表されるものである。

【0011】式(I)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>がアルキル基であるときの炭素数は、通常1〜15、好ましくは1〜10であり、又、アリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基等が挙げられ、複素環基としては、例えばフリル基、ピロリル基、ビリジル基等が挙げられる。又、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>のハロゲン原子としては、弗素、塩素、臭素、沃素等が挙げられる。中で、本発明においては、R<sup>1</sup>としては炭素数1〜5のアルキル基、又はフェニル基が、又、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>としてはハロゲン原子、特に弗素原子が、それぞれ好ましい。

【0012】又、前記R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>における前記アルキル基、アリール基、複素環基の置換基、及び、ピロール環の置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アリール基、アリールアルキル基、アルキルチオ基、水酸基、ハロゲン原子等が挙げられる。中で、本発明においては、炭素数1〜5のアルキル基、又はフェニル基が好ましい。

【0013】又、ピロール環の2個のβ位に形成されている環Xの縮合ビシクロ環としては、ピロール環を構成する2個のβ位の炭素原子に縮合ビシクロ環を形成する2個の橋頭炭素原子が結合し、3つの橋の1つがピロール環を構成する2個の炭素原子を共有し、他の2つの橋が、例えば、エチレン基、ビニレン基、1,2-フェニレン基、2,3-ナフチレン基、1,8-ナフチレン基

4

等の2価基で形成されたものが挙げられ、これらの縮合ビシクロ環は、更に、アルコキシ基、アシル基、アシルオキシ基、フェニルチオ基、水酸基、ハロゲン原子等の置換基を有していてもよい。

【0014】本発明において、これらの縮合ビシクロ環として、具体的には、例えば、他の2つの橋を形成する2価基がいずれもエチレン基であるビシクロ[2.2.2]オクタン、他の2つの2価基がエチレン基とビニレン基であるビシクロ[2.2.2]オクテン、及び、他の2つの2価基がエチレン基と1,2-フェニレン基である1,4-ο-ベンゼノ-シクロヘキサン、他の2つの2価基がいずれも1,2-フェニレン基である2,3-ベンゾ-1,4-ο-ベンゼノ-シクロヘキサン、他の2つの2価基がエチレン基と2,3-ナフチレン基である1,4-β,β-ナフテノ-シクロヘキサン、他の2つの2価基がいずれも2,3-ナフチレン基である2,3-ナフト-1,4-β,β-ナフテノ-シクロヘキサン、他の2つの2価基がエチレン基と1,8-ナフチレン基である1,4-α,α-ナフテノ-シクロヘキサン、他の2つの2価基がいずれも1,8-ナフチレン基である2,3-α,α-ナフト-1,4-α,α-ナフテノ-シクロヘプタン等が挙げられる。中で、本発明においては、ビシクロ[2.2.2]オクテン、1,4-ο-ベンゼノ-シクロヘキサン、1,4-α,α-ナフテノ-シクロヘキサン等が好ましく、ビシクロ[2.2.2]オクテンが特に好ましい。

【0015】前記縮合ビシクロ環含有α、α-ピロメテン硼素錯体は、例えば、S.Ito,T.Murashima,N.Ono,J.Chem.Soc.,Perkin Trans.1,3161(1997)等に記載されている方法により合成されたビシクロピロールを、例えば、米国特許第4774339号明細書、及び、J.H.Boger et al,Heteroatom Chemistry,Vol.1,No.5,389(1990)等に記載されている方法によりピロメテン化し、硼素錯体とすることにより製造される。

【0016】具体的には、例えば、ピロール環の2個のβ位にビシクロ[2.2.2]オクテン環が形成されたα、α-ピロメテン硼素錯体について説明すると、下記式(1)〜(2)に示されるように、ピロール環の2個のβ位にビシクロ[2.2.2]オクテン環が形成されたα-メチルピロールに、メチレンクロライド等の溶媒中でアセチルクロライド等の酸クロライドを反応させることにより、2つのピロール環にビシクロ[2.2.2]オクテン環が形成されたα、α-ピロメテン塩酸塩を合成し、次いで、そのα、α-ピロメテン塩酸塩とトリフルオロ硼素ジエチルエーテル錯体等の硼素酸塩とをトルエン等の溶媒中でトリエチルアミン等の触媒存在下に反応させて硼素錯体を合成する方法、或いは、下記式(1')〜(2')に示されるように、ピロール環の2個のβ位にビシクロ[2.2.2]オクテン環が形成されたα-メチルピロールと、アセチルアニリン等とを塩



化ホスホニル等の触媒存在下にビルスマイヤー反応させて $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -アセチルピロールを合成し、更に、 $\alpha$ -メチル- $\beta$ -エチル- $\beta$ -メチルピロールを塩酸水溶液中で縮合反応させることにより、1つのピロール環にビシクロ[2.2.2]オクテン環が形成された $\alpha$ 、 $\alpha$ -ピロメテン塩酸塩を合成し、次いで、その $\alpha$ 、 $\alpha$ -ピロメテン塩酸塩とトリフルオロ硼素ジエチルエーテル錯体等の硼素酸塩とをトルエン等の溶媒中でトリエチルアミン等の触媒存在下に反応させて硼素錯体を合成する方法等により製造される。

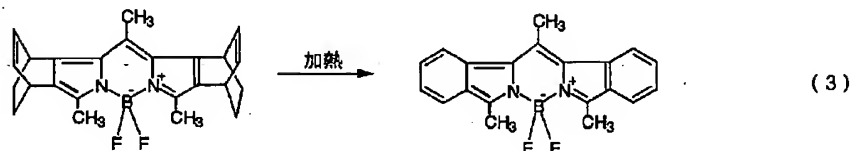
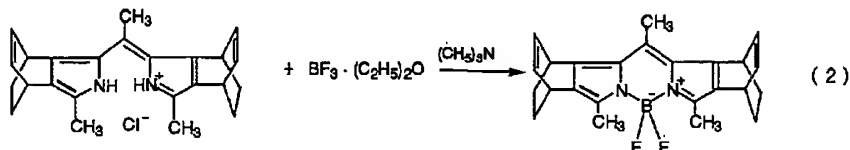
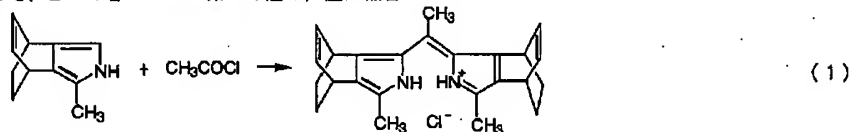
【0017】しかる後、下記式(3)に示されるよう

に、得られた、2つの各ピロール環の2個の $\beta$ 位に縮合\*

10 【0018】

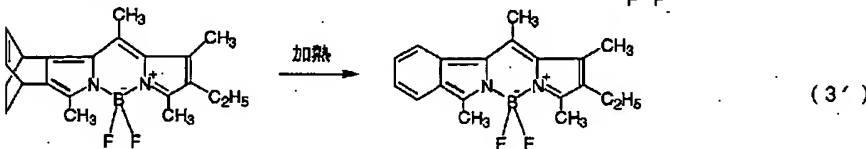
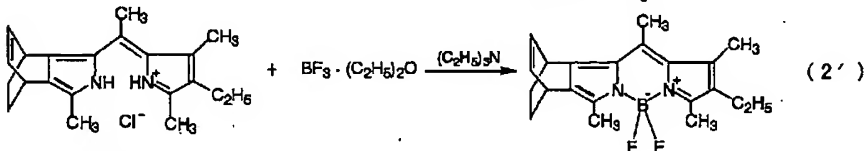
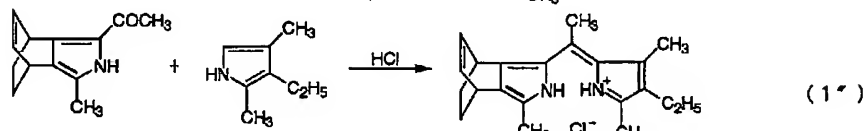
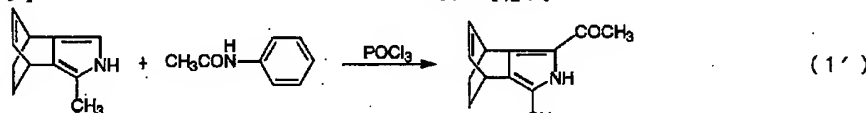
【化5】

\*ビシクロ環が形成された $\alpha$ 、 $\alpha$ -ピロメテン硼素錯体、或いは、下記式(3')に示されるように、得られた、1つのピロール環の2個の $\beta$ 位に縮合ビシクロ環が形成された $\alpha$ 、 $\alpha$ -ピロメテン硼素錯体を、通常50~400℃、好ましくは100~300℃の温度範囲で、必要に応じて減圧下、通常0.1~100時間、好ましくは0.5~50時間の範囲で加熱処理することにより、縮合芳香族環含有 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ピロメテン硼素錯体を製造する。



【0019】

※30※【化6】

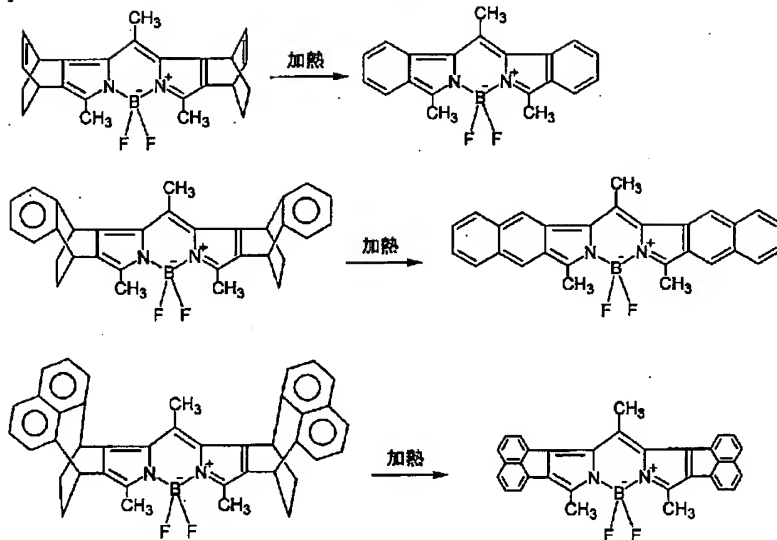


【0020】本発明のピロメテン系色素の製造方法にお★50★いて、好ましい具体例としては、下記式のものが挙げら

れる。

【0021】

\*【化7】



【0022】尚、本発明の製造方法によって製造されたピロメテン系色素は、例えば、アルミニウム板等の支持体上に、感光性組成物、例えば、エチレン性不飽和化合物、光重合開始剤、及び高分子結合材等からなる光重合性組成物の層が形成された感光性材料における該組成物中に含有される増感色素として用いられ、その感光性材料は、その組成物層が露光光源により露光され、現像されることにより、レジスト画像が形成される。

【0023】その光重合性組成物に用いられるエチレン性不飽和化合物としては、二重結合を分子内に2個以上有する化合物であるのが好ましく、又、その二重結合が(メタ)アクリロイルオキシ基に由来するアクリレート化合物が好ましい。それらのアクリレート化合物としては、代表的には、(メタ)アクリル酸とポリヒドロキシ化合物とのエステル(メタ)アクリレート類、(メタ)アクリル酸又はヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物とポリエポキシ化合物とのエポキシ(メタ)アクリレート類、ヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物とポリイソシアネート化合物とのウレタン(メタ)アクリレート類、及び、(メタ)アクリロイルオキシ基含有ホスフェート類等が挙げられる。尚、ここで、「(メタ)アクリル」とは、アクリル及びメタクリルを意味するものとする。

【0024】又、光重合開始剤としては、代表的には、チタノセン化合物、ハロゲン化炭化水素誘導体、ヘキサアリアルビイミダゾール化合物、有機硼素錯体、カルボニル化合物、及び、有機過酸化物等が挙げられる。

【0025】又、高分子結合材としては、代表的には、カルボキシル基含有ビニル系樹脂、フェノール性水酸基※50

※含有樹脂等のアルカリ可溶性樹脂が挙げられる。

【0026】尚、支持体上への前記組成物層の形成は、通常、該組成物を適当な溶媒に溶解又は分散させた塗布液として支持体表面に塗布した後、加熱、乾燥することによりなされる。

【0027】その際、該組成物に用いる $\alpha$ 、 $\alpha$ -ピロメテン系色素として、本発明方法により製造された前記縮合芳香族環含有 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ピロメテン硼素錯体を用いてもよいが、該縮合芳香族環含有 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ピロメテン硼素錯体は、一般に、支持体表面への塗布時の塗布溶媒に対する溶解性が劣り、組成物中での分散が不良となって増感感度の発現が期待する程には到らないことがあることから、該組成物に用いる $\alpha$ 、 $\alpha$ -ピロメテン系色素として、塗布溶媒に対する溶解性が優れた前記縮合ビシクロ環含有 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ピロメテン硼素錯体を用い、支持体表面に塗布した後の乾燥時の加熱によって、該縮合ビシクロ環含有 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ピロメテン硼素錯体を縮合芳香族環含有 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ピロメテン硼素錯体に変換させることとしてもよく、その後者方法は、本発明の製造方法の一実施例として包含される。

【0028】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0029】実施例1

反応容器に、ピロール環の2個の $\beta$ 位にビシクロ[2.2.2]オクテン環が形成された $\alpha$ -メチルピロール0.398gを入れ、メチレンクロライド50mlに溶解させたアセチルクロライド0.40mlを加え、取り

付けられた還流冷却器で還流させながら3時間加熱して反応させた後、室温まで放冷し、反応溶液をヘキサン500mlに注ぎ、一晚攪拌して結晶を析出させ、濾過することにより、2つのピロール環にビシクロ[2.2.2]オクテン環が形成された橙色結晶の $\alpha$ ,  $\alpha$ -ピロメテン塩酸塩0.398gを合成した。このときの収率は80%であった。

【0030】引き続き、反応容器に、得られた縮合ビシクロ環含有 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ピロメテン塩酸塩0.522gを入れてトルエン200mlに溶解させた後、トリエチルアミン1.31mlを加えて室温で15分間攪拌し、トリフルオロ硼素ジエチルエーテル錯体1.74mlを加えて80℃で15分間攪拌して反応させた後、室温まで放冷し、水、及び飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させて濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製することにより、2つのピロール環にビシクロ

[2.2.2]オクテン環が形成された橙色結晶の $\alpha$ ,  $\alpha$ -ピロメテン硼素錯体0.391gを得た。このときの収率は73%であった。

【0031】引き続き、反応容器に、得られた縮合ビシクロ環含有 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ピロメテン硼素錯体0.117gを入れ、真空条件下で220~230℃で3時間加熱することにより、2つのピロール環にベンゼン環が形成された $\alpha$ ,  $\alpha$ -ピロメテン硼素錯体0.100gを得た。このときの収率は100%であった。

【0032】応用実施例1

砂目立て処理及び陽極酸化処理を施したアルミニウム板(厚さ0.24mm)を支持体として用い、該アルミニウム板支持体表面に、エチレン性不飽和化合物としてトリメチロールプロパントリアクリレート100重量部、増感色素として実施例1で得られた縮合ベンゼン環含有

$\alpha$ ,  $\alpha$ -ピロメテン硼素錯体1重量部、光重合開始剤としてジシクロペンタジエニルチタニウムビス[2,6-ジフルオロ-3-(1-ピロリル)フェニル]10重量部、高分子結合材としてメタクリル酸メチル/メタクリル酸共重合体(モル比85/15、重量平均分子量45,000)100重量部、及び重合加速剤としてp-ジメチルアミノ安息香酸エチル10重量部とを、溶媒メチルエチルケトン1600重量部及びN-メチルピロリドン1600重量部に室温で10分間攪拌して調液した塗布液をワイヤーバーを用いて塗布し、80℃で2分間乾燥させて膜厚2 $\mu$ mの光重合性組成物層を形成し、更にその上に、ポリビニルアルコール水溶液を塗布し、80℃で2分間乾燥させて膜厚3 $\mu$ mの保護層を形成することにより、感光性材料としての光重合性平版印刷版を作製した。

【0033】得られた光重合性平版印刷版を、分光感度測定装置(ナルミ社製)を用い、キセノンランプ(ウシオ電機社製「UI-501C」)を光源としてその分光した光を、横軸方向に露光波長が直線的に、縦軸方向に露光強度が対数的に変化するように設定して10秒間照射して露光し、次いで、1重量%のブチルセロソルブを含有する1重量%の珪酸ナトリウム水溶液に25℃で30秒間浸漬して現像することにより、各露光波長の感度に応じたレジスト画像を分光感度曲線として得、分光感度曲線の波長532nmにおける画像形成に必要な最小露光量を求めたところ、1.5mJ/cm<sup>2</sup>であった。

【0034】

【発明の効果】本発明によれば、縮合芳香族環含有 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ピロメテン硼素錯体からなるピロメテン系色素を高収率で製造することができる製造方法を提供できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AC01 AD01 BC14 BC31 BC51  
BJ10 CA01 CA14 CA28 CA39  
CA41 CA50 CB13 CB28 CB43  
CB52 FA03 FA17  
4C063 AA01 BB03 CC06 DD04 EE10  
4H056 CA01 CB02 CC02 CC08 CE03  
DD03